

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09027314 A**

(43) Date of publication of application: **28.01.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21) Application number: **07175751**

(22) Date of filing: **12.07.95**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor:
KITAGAWA MASAKI
MURAI SUKEYUKI
TAKEUCHI TAKASHI
NAGATA HIROMI
MORITA TERUYOSHI

(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with excellent high rate discharge characteristics and high safety.

SOLUTION: A mixture of at least two kinds of graphite powder having different particle size is used in a negative electrode, and flake artificial or natural graphite is used. Preferably, a mixture of graphite powder having an

average particle size of 10-20 μ m and graphite powder having an average particle size of 1-10 μ m is used and rate of the graphite powder having an average particle size of 1-10 μ m is 10-40wt.%.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27314

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------|--------|
| H 0 1 M | 4/02 | | H 0 1 M | D |
| | 4/58 | | | |
| | 10/40 | | | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-175751

(22) 出願日 平成7年(1995)7月12日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 北川 雅規

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 竹内 崇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

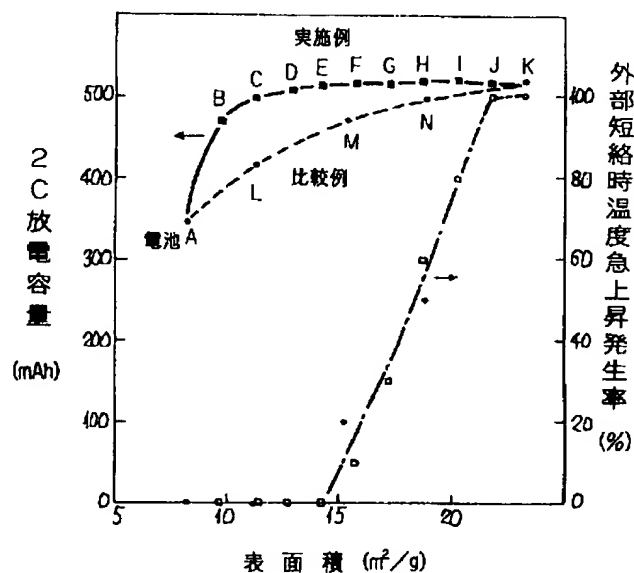
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高率放電特性および安全性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 負極に平均粒子径が異なる黒鉛粉末を少なくとも2種類混合したもので、鱗片状の人造黒鉛あるいは天然黒鉛を用いる。特に好ましくは、平均粒子径が10～20 μ mの黒鉛粉末と平均粒子径が1～10 μ mの黒鉛粉末を混合したものであり、平均粒子径が1～10 μ mの黒鉛粉末が占める割合を10～40重量%にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛からなる負極とリチウム含有酸化物からなる正極と非水電解液とを備えた非水電解液二次電池であり、前記負極は平均粒子径が異なる黒鉛粉末を少なくとも2種類混合した黒鉛混合材を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】黒鉛粉末は、鱗片状の人造黒鉛あるいは天然黒鉛である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】黒鉛混合材は、黒鉛粉末の平均粒子径が10～20 μ mから選ばれたものを少なくとも1種と黒鉛粉末の平均粒子径が1～10 μ mから選ばれたものを少なくとも1種を混合したものである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】黒鉛混合材において平均粒子径が1～10 μ mから選ばれた黒鉛粉末の占める割合が10～40重量%である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池、特に負極の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、軽量化が進むにつれ、その電源としての電池に対しても小型、軽量化の要望が高まっている。中でも負極にリチウム金属を用いる非水電解液二次電池はその理論エネルギー密度が大なることから大きな期待が寄せられてきた。しかしながら、負極にリチウム金属を用いた場合、充電時に樹枝状のリチウム（デンドライト）が生成し、電池の充放電を繰り返すうちにこのデンドライトが成長してセパレータを貫通し、電池の内部短絡を引き起こす問題があり、現在に至るまで完全には解決されていない。

【0003】この問題を解決する手段として、リチウム金属単独ではなく、アルミニウム、鉛、インジウム、ビスマス、カドミウムなどの低融点金属とリチウムの合金を負極とする試みが種々なされてきたが、この場合も電池の充放電に伴い、合金内へのリチウムの吸蔵、放出を繰り返すうちに合金が微細化し、この微細な合金がセパレータを貫通してリチウム金属負極と同様、電池の短絡、急激な温度上昇が発生するため解決されたとは言えない。

【0004】一方、上記の問題を解決するものとして、負極にカーボンを用いる電池が提案された。非水電解液二次電池の負極としてカーボンを用いた電池は1986年第27回電池討論会要旨集P. 97、あるいは1987年第28回電池討論会要旨集P. 201に紹介されており、正極活物質として五酸化バナジウム、二酸化マンガ、または酸化クロムを用い、活物質であるリチウムを負極のカーボン中へ担持させる方法としては電池系外での電気化学的な手法によるとされている。中でも、正極に五酸化バナジウム、負極にカーボンを用いた電池が

主としてメモリーバックアップ用途などに用いられるコイン形電池として実用化され、負極へのリチウムの担持方法としては、電池内でリチウム金属とカーボンとを電気的に接触させる方法がとられている。

【0005】最近に至り、1992年第33回電池討論会要旨集P. 83で電子機器用電源として、正極に LiCoO_2 、負極にカーボンを用いた円筒形電池が提案され、深度の深い充放電において、1200サイクル経過後も初期の70%以上の容量が保持されていたと報告されている。現在ではこの電池系が4V級リチウムイオン二次電池として各社で実用化されている。この電池系の特徴は、負極の充放電反応は負極のカーボン中へのリチウムイオンの吸蔵、放出反応であり、充電に伴う負極上へのリチウムの析出がおこらず、従ってデンドライトが生じないため良好なサイクル特性が得られるというところにある。同時にこの電池系のもう一つの特徴は、正極に LiCoO_2 というリチウム含有酸化物を用いており、活物質であるリチウムは正極から供給されるため、特別な処法により負極にリチウムを担持させる必要がないということにある。

【0006】4V級リチウムイオン二次電池の正極活物質としては上記の LiCoO_2 のみならず、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、あるいはこれらC、Ni、Mn、Feを他の金属元素で一部置換したものなどがこれまで検討されている。また、負極材料であるカーボンとして、当初はコークス、熱分解炭素、あるいは各種有機物の低温焼成品などの、いわゆる非晶質カーボンを中心に検討されてきたが、活物質であるリチウムの吸蔵、放出能力という観点から最近では高結晶性のカーボン、いわゆる黒鉛系のカーボンが注目されている。

【0007】特開平4-115457号公報では負極として易黒鉛化性の球状粒子から成る黒鉛質材料が優れた特性を示すとされている。黒鉛とリチウムの層間化合物である C_xLi は古くから知られており、電気化学的にリチウムを吸蔵、放出（インターカレーション、デインターカレーション）した場合、理論容量はカーボン1gに対し372mAhという非常に大きな値を示す。それにもかかわらず、当初リチウムイオン二次電池の負極として採用されなかったのはJournal of Electrochemical Society117, No. 2(1970)p. 222で報告されているように、現在非水電解液一次電池で電解液の溶媒成分の一つとして広く用いられているプロピレンカーボネートを用いると、その溶媒分子が黒鉛の表面で分解し、リチウムの黒鉛中へのインターカレーション反応がスムーズに行われないということにあった。これに対し、1992年第59回電気化学大会講演要旨集P. 238では電解液の溶媒成分にエチレンカーボネートを主体として用いることにより、この問題が解決されると報告されている。以降、天然黒鉛や種々の人造黒鉛がリチウムイオン二次

電池の負極として検討され、現在ではむしろ黒鉛系の負極が主流となってきている。

【0008】一方、電池の負極として求められる要件としてカーボン自身のリチウムの吸蔵、放出の能力と共に、電池という限られた体積の中に如何に多量のカーボンを詰め込み得るかという充填性があり、これはカーボンに限らず粉末であればその形状により大きく左右されるものである。

【0009】カーボン粉末の形状を考えた場合、粒状、塊状、鱗片状、繊維状の4つに大別される。リチウムイオン電池では通常、集電体である金属薄膜の両面または片面にカーボンと結着剤の混合ペーストを塗布し、極板としたものを乾燥後、適宜圧延して電極を形成するが、上記4種の形状のうちでは鱗片状のカーボンがもっとも充填性に優れている。すなわち、他の3種の形状のカーボンでは極板を乾燥後圧延しても粒子の形状は変わらず単に密に充填されるだけであるが、鱗片状カーボンは圧延により粒子が同一方向に配向するため、より緊密性がとなり充填性も大となる。したがって、リチウムの吸蔵、放出の能力およびカーボン粉末の充填性という観点では、天然黒鉛あるいは人造黒鉛でかつ粉末形状が鱗片状のものがカーボン負極材料として最も優れた材料であると言える。

【0010】特に、天然黒鉛は純度が99%以上の処理を施したものであれば産出地の違いによる差はなく使用できる。また、代表的な鱗片状の人造黒鉛としては石炭ピッチもしくは石油ピッチを黒鉛化したもので、ロンザ社製、あるいは日本黒鉛社製の人造黒鉛が挙げられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、鱗片状の黒鉛に限らず、粒子径が揃った黒鉛粉末を用いて塗布し一定の充填密度にした場合、黒鉛の粒子と粒子の間の隙間に無理に詰め込まれることとなり、充填密度の高いところと低いところが生じてしまう。このため充填密度の高いところは充放電時のリチウムイオンの移動を妨げてしまい、高率放電特性が著しく低下してしまう。

【0012】また、鱗片状の天然黒鉛あるいは人造黒鉛を負極材料として用いた場合、配向性が大なるため圧延により充填性が上がるが、充填性が上がりすぎて空孔部分が減少してしまうため、充放電に伴うリチウムイオンの移動を妨げてしまう。また、これらの形状は結晶構造のa-b面の面積が大半で、電気化学反応に参与するc軸方向の面積が小さいために、低温放電特性や高率放電特性が悪いという問題がある。

【0013】そこで、電極反応面積を大きくするために、黒鉛粉末の粒子を小さくし、c軸方向の面積を大きくした場合、上記特性は向上するが、逆に、電池が高温になった場合にリチウムイオンを吸蔵した黒鉛と電解液が急速に発熱反応を起こし安全性が悪くなってしまう。

【0014】本発明は上記の課題を解決するものであ

り、粒子径の異なった黒鉛粉末を混合し黒鉛粉末粒子の配列を調整することで、低温放電特性および高率放電特性を向上し、かつ安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的としたものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明は黒鉛からなる負極と、リチウム含有酸化物からなる正極を備えた非水電解液二次電池であり、負極として平均粒子径が異なる黒鉛粉末を少なくとも2種類混合したものをを用いたものであり、黒鉛粉末は鱗片状の人造黒鉛あるいは天然黒鉛が良い。特に好ましくは、黒鉛粉末の平均粒子径が10~20μmから選ばれたもの1種と黒鉛粉末の平均粒子径が1~10μmから選ばれたものを少なくとも1種類混合したものであり、その混合黒鉛材における平均粒子径が1~10μmから選ばれた黒鉛粉末の占める割合が10~40重量%である。

【0016】

【作用】本発明の負極構成では、粒子径の異なる黒鉛を混合して用いることから、大きな黒鉛の粒子と粒子の隙間に小さな粒子径をもった黒鉛が入り込み、一定の充填密度にした場合においても、黒鉛粉末粒子の配列を調整することで均一な充填密度が得られるため、リチウムイオンの移動は妨げることなく均一に行われる。

【0017】また、低温放電特性および高率放電特性を向上するために、単に小さい粒子径の黒鉛を用いるのとは違い、粒子径の異なる黒鉛を混合することにより電極の反応面積を調整し、電池が高温になった場合に起こる急な発熱反応を起こさない安全性のよい非水電解液二次電池とすることができる。

【0018】

【実施例】

〔実施例1〕以下、実施例に示す図面とともに本発明を詳しく述べる。

【0019】図1に本実施例で用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続されている。負極からは負極リード6が引き出され、電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板等について詳しく説明する。

【0020】正極は Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このべ

ーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅38mm、長さ240mmの極板とした。

【0021】負極は黒鉛粉末（平均粒子径 $17.8\mu\text{m}$ 、 $d_{002}=3.36\text{\AA}$ 、 $L_c=1000\text{\AA}$ 、BET法による表面積 $=8.2\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部に、スチレン/ブタジエンゴム5重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40

mm、長さ280mmの極板とした。

【0022】そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ730mmのポリエチレン製多孔質フィルムを介して渦巻状に巻回し、直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに納入した。電解液にはエチレンカーボネート（以下ECと略す）とジエチルカーボネート（以下DECと略す）プロピオン酸メチル（以下MPと略す）とを30:50:20の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルの LiPF_6 を

10

*20

*溶解したものを用い、これを注液した後封口して電池を作製し、これを電池Aとした。ここで、電池仕様は公称電圧3.6V、公称容量550mAhとした。

【0023】また、（表1）に示すように平均粒子径 $17.8\mu\text{m}$ （ $d_{002}=3.36\text{\AA}$ 、 $L_c=1000\text{\AA}$ 、BET法による表面積 $=8.2\text{m}^2/\text{g}$ ）の黒鉛粉末と平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ （ $d_{002}=3.36\text{\AA}$ 、 $L_c=1000\text{\AA}$ 、BET法による表面積 $=23.2\text{m}^2/\text{g}$ ）の黒鉛粉末の混合比を変化させた以外は上記と同様にして電池を作製し、これらを電池B~Kとした。

【0024】これらの電池A~Kを用いて高率放電試験（2C放電：30分率）を行った。充放電条件は、环境温度 20°C において充電電流110mA、充電終止電圧4.2V、放電電流1100mA、放電終止電圧3.0Vとして行った。さらに、これらの電池を同様の充電条件で充電状態にした後、外部短絡試験を行った。（表1）にこれらの試験結果を示す。

【0025】

【表1】

| 電池 | 混合重量比 17.8/2.6 μm | 表面積 (m^2/g) | 2C放電容量 (mAh) | 外部短絡試験 電圧上昇率(%) |
|----|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|
| A | 100/0 | 8.2 | 348 | 0 (0/10) |
| B | 90/10 | 9.7 | 471 | 0 (0/10) |
| C | 80/20 | 11.2 | 498 | 0 (0/10) |
| D | 70/30 | 12.7 | 507 | 0 (0/10) |
| E | 60/40 | 14.2 | 515 | 0 (0/10) |
| F | 50/50 | 15.7 | 518 | 10 (1/10) |
| G | 40/60 | 17.2 | 515 | 30 (3/10) |
| H | 30/70 | 18.7 | 519 | 60 (6/10) |
| I | 20/80 | 20.2 | 518 | 80 (8/10) |
| J | 10/90 | 21.7 | 514 | 100 (10/10) |
| K | 0/100 | 23.2 | 518 | 100 (10/10) |

【0026】（表1）より、平均粒径の小さな黒鉛粉末を10重量%以上混合することで、2C放電容量は著しく大きくなり、40重量%混合したところで2C放電容量はほぼ一定になった。しかし、外部短絡による安全性試験では、平均粒径の小さな黒鉛粉末を40重量%以下混合したものまでは急激な温度上昇は起こらなかったが、40重量%以上混合するとその比率にともない温度

※急上昇が大きくなった。

【0027】したがって、小粒子径の占める割合は10~40重量%であることが好ましい。

【0028】〔比較例〕次に、比較例として（表2）に示すように平均粒子径を変化させた単一の黒鉛粉末を負極に用いた以外は上記実施例と同様にして電池を作製し、これらを電池L~Nとした。

【0029】そして、これらの電池L～Nを用いて実施例1と同様の方法で高率放電試験および外部短絡試験を行った。(表2)にこれらの試験結果を示す。

* 【0030】

【表2】

| 電池 | 平均粒子径 (μm) | 表面積 (m^2/g) | 2C放電容量 (mAh) | 外部短絡試験 温度急上昇率(%) |
|----|----------------------------|----------------------------------|-----------------|---------------------|
| A | 17.8 | 8.2 | 348 | 0 (0/10) |
| L | 12.1 | 11.2 | 414 | 0 (0/10) |
| M | 7.8 | 15.3 | 468 | 20 (2/10) |
| N | 5.3 | 18.8 | 497 | 50 (5/10) |
| K | 2.6 | 23.2 | 518 | 100 (10/10) |

【0031】(表2)より、黒鉛粉末の平均粒子径だけを変化させた場合においては、粒子径を小さくし、表面積を大きくすることで2C放電容量は大きくなるが、それにもない外部短絡試験の温度急上昇発生率が大きくなった。このため、安全性が低下し、高率放電特性および安全性ともに優れた電池は得られなかった。

【0032】さらに、小粒子径の黒鉛粉末を混合した時の効果について詳しく述べる。(図2)に実施例および比較例の電池A～Nの表面積に対する2C放電容量および外部短絡時発火率を示す。

【0033】(図2)より、外部短絡試験による安全性は、負極に用いた黒鉛粉末の表面積に依存していることが確認できる。しかし、2C放電容量は、黒鉛粉末の表面積だけに依存せず、本実施例の電池のように平均粒子径の大きい黒鉛粉末に平均粒子径の小さい黒鉛粉末を混合することで、単に黒鉛粉末の平均粒子径を変化させた比較例の電池よりも放電容量は大きなものが得られた。

【0034】これは、2C放電のような高率放電では反応面積だけではなく、リチウムイオンの移動が容易に行えるかどうかということが影響を及ぼすためである。

【0035】粒子径が揃った黒鉛粉末を用いて負極に塗布した場合は、黒鉛の粒子と粒子の間に隙間が生じ、一定の充填密度にした場合、隙間に無理に詰め込まれることとなり、充填密度の高いところと低いところが生じてしまう。このため充填密度の高いところは充放電時のリチウムイオンの移動を妨げてしまい、高率放電特性が著しく低下してしまう。

【0036】しかし、粒子径の異なる黒鉛を混合して用いた場合は、大きな黒鉛の粒子と粒子の隙間に小さな粒子径の黒鉛が入りこみ、一定の充填密度にした場合でも均一な充填密度が得られ、充放電時のリチウムイオンの移動は妨げられることなく均一に行われる。

【0037】ただし、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以上の黒鉛粉末を負極に用いた場合、その粒子径が大きすぎるために集電体上に塗布、圧延することが困難であり、また、

※ $10\mu\text{m}$ 以下の黒鉛を用いた場合は外部短絡時に急激な温度上昇が起こりやすくなることから、 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の黒鉛を少なくとも一種類用いることが望ましい。

【0038】一方、平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下にすることは困難であり、また粉砕によりこのような平均粒子径を得た場合でも収率は悪く、コスト的にも不利であることから、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の黒鉛を少なくとも一種類用いることが望ましい。

【0039】なお、本実施例では平均粒子径が $17.8\mu\text{m}$ の黒鉛粉末に平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ の小粒子黒鉛粉末を混合したが、小さい粒子の黒鉛粉末の平均粒子径が $5.3\mu\text{m}$ あるいは $7.8\mu\text{m}$ であっても良い。また、大きい粒子の黒鉛粉末の平均粒子径が $12.1\mu\text{m}$ を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0040】また、本実施例では正極として LiCoO_2 を用いたが、リチウムイオンを含む化合物である LiNiO_2 や LiMn_2O_4 更にはこれらの Co 、 Ni 、あるいは Mn の一部を他の元素、例えば Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni などで置換した複合化合物を用いた場合でも同様の効果が得られる。上記複合酸化物は、例えば、リチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じて混合、焼成することにより容易に得ることができ、勿論他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。通常焼成温度は $650^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ の間で設定される。

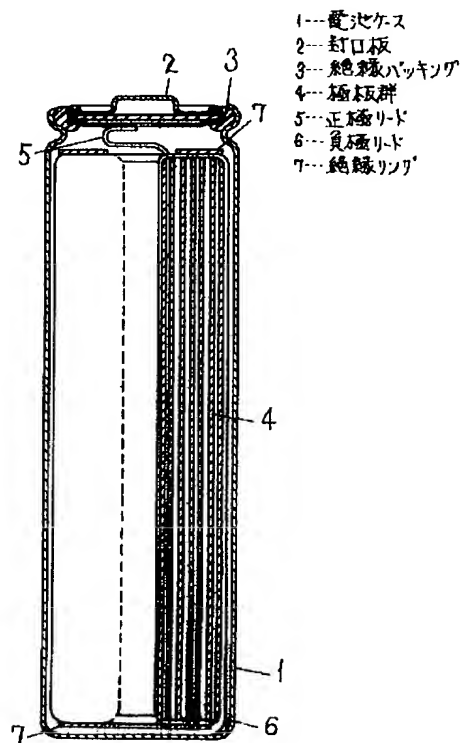
【0041】また、電解液としては従来より公知のものが使用できるが、黒鉛材料を負極に使用する場合、プロピレンカーボネート(以下PCと略す)は充電時に分解反応を起しガス発生を伴う傾向があるために好ましくなく、同様な環状カーボネートである本実施例で用いたエチレンカーボネート(EC)がPCの場合のような副反応をほとんど伴わないために適していると言える。しかしながら、ECは非常に高融点であり常温では固体であるために単独溶媒での使用は困難である。従って、低融点であり且つ低粘性の溶媒である1,2-ジメトキシエ

タンやジエチルカーボネート(DEC)、さらにはプロピオン酸メチル(MP)などの脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、これらの溶媒に溶解するLi塩として本実施例では六フッ化リン酸リチウムを用いたが、ホウフッ化リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、過塩素酸リチウムなど従来より公知のものを用いた場合でも同様の効果が得られる。

【0042】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、負極に平均粒子径が $10\sim 20\mu\text{m}$ の黒鉛粉末と平均粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の黒鉛粉末を混合し、特に平均粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の黒鉛粉末が占める割合を $10\sim 40$ 重量%にすることで、一定の充填密度にした場合においても、均一な充填密度が得られるため、リチウムイオンの移動を妨げることなく、高率放電特性および安全

【図1】



* 性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

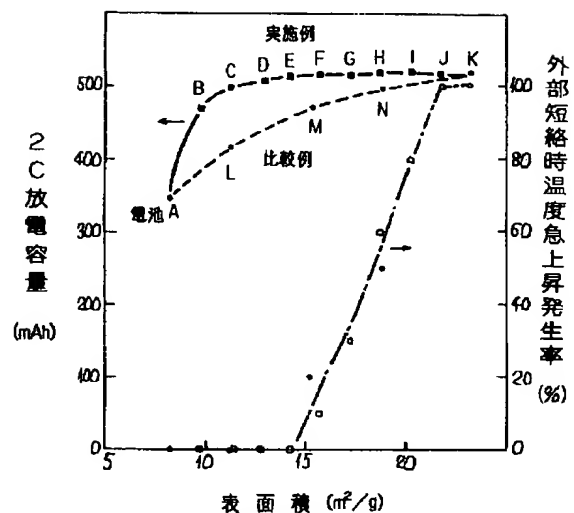
【図1】本発明の実施例および比較例における非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】表面積に対する2C放電容量および外部短絡時発火率の関係を示す図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 永田 博美
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

※ (72)発明者 守田 彰克
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内